

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**





(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 241 075 A1

4(51) C 07 D 253/08

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 280 713 4

(22) 18.09.85

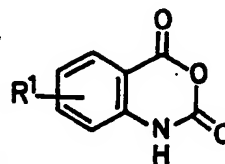
(44) 28.11.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

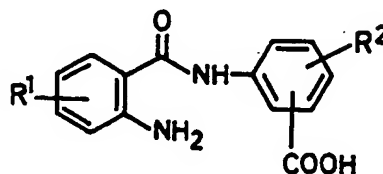
(72) Süße, Manfred, Dr. Dipl.-Päd.; Schaks, Angela; Johne, Siegfried, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoesäuren

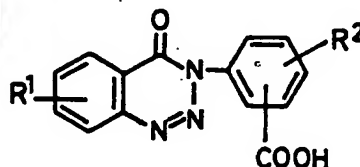
(57) Ziel der Erfindung ist es, biologisch aktive 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoesäuren der allgemeinen Formel III der Praxis als Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen. Erfindungsgemäß wird eine (2-Amino-benzoylamino)-benzoesäure der allgemeinen Formel II in Lösung oder Suspension mit salpetriger Säure zur entsprechenden Verbindung der allgemeinen Formel III umgesetzt. Unter den neuen Verbindungen der allgemeinen Formel III befinden sich fungizid wirksame Substanzen. Formeln I, II, III



I



II



III

# **Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoesäuren der allgemeinen Formel III, dadurch gekennzeichnet, daß man eine (2-Amino-benzoylamino)-benzoesäure der allgemeinen Formel II in Lösung oder Suspension mit salpetriger Säure zur entsprechenden Verbindung der allgemeinen Formel III umsetzt, wobei in den Formeln I, II und III  $R^1$  und  $R^2$  (gleich oder verschieden) für H, Alkyl, Alkoxy, Halogen,  $NO_2$ , CN, COAlkyl, COOAlkyl stehen.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Wasser, ein organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch aus diesen Lösungsmitteln verwendet.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen zwischen  $-10$  und  $+15^\circ C$  durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die salpetrige Säure erst im Reaktionsgemisch erzeugt wird, indem man Salze der salpetrigen Säure in Gegenwart mindestens äquivalenter Mengen Mineralsäure einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der allgemeinen Formel II aus den Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt werden und gegebenenfalls gleich in ihrer Reaktionslösung oder als Rohprodukt zur Umsetzung mit salpetriger Säure eingesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

## **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung ist für die Land-, Garten- und Forstwirtschaft von Interesse, wo erfindungsgemäß hergestellte Verbindungen z. B. Fungizide einsetzbar sind.

## **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Durch Hydroxy- und Aminomethylierung wurden 1,2,3-Benzotriazin-4-one synthetisiert, die in 3-Stellung durch die Gruppen  $-CH_2NR^1R^2$ ,  $-CH_2OCOR^3$ ,  $-CH_2OR^4$  oder  $-COOR^5$  substituiert sind (Neth. Appl. 6702 189). Die Verbindung der allgemeinen Formel II mit  $R^1 = H$ ,  $R^2 = H$  und COOH in 2-Position wurde von R. P. STAIGER und E. B. MILLER (J. org. Chem. 24, 1214 [1959]) durch Reaktion von Anthranilsäure und Isatosäureanhydrid in Natronlauge bei  $55^\circ C$  synthetisiert.

Isatosäureanhydride der allgemeinen Formel I wurden mit Aminobenzoesäuren zu Verbindungen der allgemeinen Formel II umgesetzt und diese durch Orthoameisensäureester zu Chinazolin-4-on-3-yl-benzoesäuren und/oder deren Estern cyclisiert (M. SUESSE, A. SCHAKS, S. JOHNE, DD-Patent 206778).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel II sind bisher nicht bekannt.

## **Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, neue, biologisch aktive 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoesäuren der Praxis als Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen.

## **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von 4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl-benzoesäuren der allgemeinen Formel III zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird eine (2-Amino-benzoylamino)-benzoesäure der allgemeinen Formel II in Lösung oder Suspension mit salpetriger Säure zur entsprechenden Verbindung der allgemeinen Formel III umgesetzt. In den Formeln I, II und III stehen  $R^1$  und  $R^2$  (gleich oder verschieden) für H, Alkyl, Alkoxy, Halogen,  $NO_2$ , CN, COAlkyl, COOAlkyl.

Für die Reaktion mit salpetriger Säure können die nach M. SUESSE et al. synthetisierten Verbindungen der allgemeinen Formel II gleich in ihrer Reaktionslösung oder auch als Rohprodukte eingesetzt werden. Als Lösungsmittel wird Wasser, ein organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch aus diesen Lösungsmitteln verwendet.

Vorteilhaft ist es, die salpetrige Säure erst im Reaktionsgemisch zu erzeugen, indem man die salpetrige Säure in Form ihrer Salze einsetzt und mindestens äquivalente Mengen Mineralsäure zugibt.

Als günstig haben sich für diese Umsetzung Reaktionstemperaturen zwischen  $-10$  und  $+15^\circ C$  erwiesen. Es kann jedoch auch bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen (bis  $50^\circ C$ ) gearbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann als Eintopfverfahren ausgestaltet werden, indem man alle Reaktionskomponenten nacheinander zusetzt und weder ein Zwischenprodukt isoliert noch vor Abschluß der Umsetzung zur Verbindung der allgemeinen Formel III Reinigungsoperationen durchführt oder Komponenten aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht erstmals die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel III. Die Verbindungen der allgemeinen Formel III sind biologisch aktiv. Unter ihnen befinden sich solche, die eine fungizide Wirkung zeigen.

Die Erfindung wird nachstehend durch Ausführungsbeispiele erläutert.

**Ausführungsbeispiele****Beispiel 1**

1 g 2-(2-Amino-benzoylamino)-benzoesäure (II:  $R^1 = R^2 = H$ ) und 2,4 ml konz. Salzsäure werden in 100 ml Ethanol/Wasser gelöst. Bei 5°C werden unter Rühren 0,5 g Natriumnitrit in 5 ml Wasser langsam zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und weitere 4 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Schmp.: 196–199°C (Zers.). Ausbeute: 0,6 g (58% d. Th.) an 2-(4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl)-benzoesäure (III:  $R^1 = R^2 = H$ ).

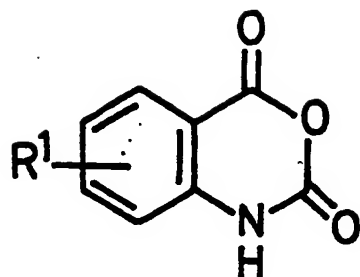
**Beispiel 2**

Zu einer Lösung von 2,74 g p-Aminobenzoesäure und 1,68 g KOH in 40 ml Wasser werden bei 50–60°C unter Rühren 3,26 g Isatosäureanhydrid (I:  $R^1 = H$ ) portionsweise zugegeben. Nach Beendigung der  $CO_2$ -Entwicklung (ca. 5 Stunden) wird das Wasser im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 50 ml Ethanol und 10 ml Wasser gelöst und unter Kühlen mit 17 ml konz. Salzsäure versetzt. Unter Rühren werden bei 5°C 5,8 g Natriumnitrit, gelöst in 10 ml Wasser, langsam zugetropft. Nach einer Stunde läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 4 Stunden. Es wird abgesaugt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 264–266°C, Ausbeute: 1,8 g (34% d. Th., bezogen auf I) an 4-(4-Oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl)-benzoesäure (III:  $R^1 = R^2 = H$ ).

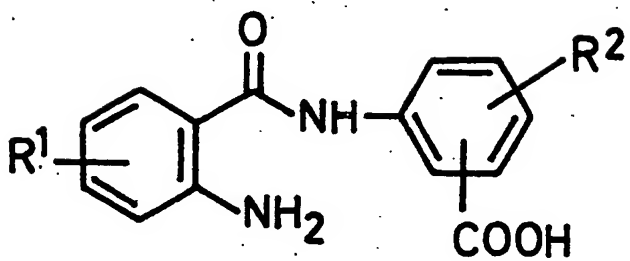
**Beispiel 3**

1,1 g 2-(2-Amino-5-chlor-benzoylamino)-5-chlor-benzoesäure (II:  $R^1 = R^2 = 5-Cl$ ) werden in 150 ml Ethanol und 50 ml Wasser gelöst. Es wird auf 0°C abgekühlt und unter starkem Rühren 7,5 ml konz. Salzsäure und anschließend bei 5°C langsam 1,4 g Natriumnitrit, gelöst in 5 ml Wasser, zugetropft. Nach Entfernen des Kühlbades wird 5 Stunden bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 30–35°C gerührt, zur Trockne im Vakuum eingedampft und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Schmp.: 110–112°C, Ausbeute: 0,8 g (70% d. Th.) an 5-Chlor-2-(6-chlor-3,4-dihydro-4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3-yl)-benzoesäure (III:  $R^1 = R^2 = 5-Cl$ ).

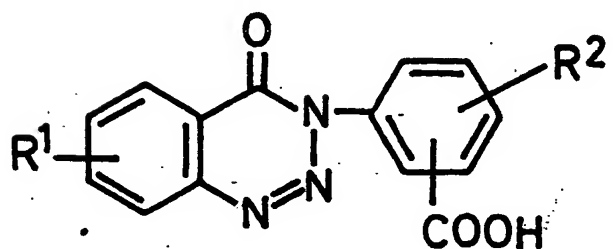
---



I



II



III